

BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP02003094819A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003094819 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND SPUTTERING TARGET
THEREFOR

PUBN-DATE: April 3, 2003

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAMURA, YUKI	N/A
KATO, MASANORI	N/A
SHIMOFUKU, HIKARI	N/A

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001289871

APPL-DATE: September 21, 2001

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11B007/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium, which is optimum for an optical recording method for recording and erasing at the high speed range of the rotational linear speed of a disk of 9.6 m/s or higher, a phase-change type optical recording medium, which is optimum for a rewritable phase-change optical disk, and a sputtering target for realizing the object.

SOLUTION: In the optical recording medium having at least a phase-change type recording layer on a disk-like substrate, the recording layer is represented by the compositional formula:
 $X\alpha;Y\beta;Z\gamma;Sb\delta;Te\epsilon;$ (wherein X represents Si and/or Ge; Y represents Ag and/or

Bi; and Z
represents (Ga and/or In) under the condition that respective
compositional
ratios (in at.%) satisfy the following inequalities:
 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$, $0.5 \leq \alpha \leq 5$,
 $0.1 \leq \beta \leq 5$, $1 \leq \gamma \leq 10$, $65 \leq \delta \leq 80$ and
 $15 \leq \epsilon \leq 25$.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-782928

DERWENT-WEEK: 200374

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium for peripheral device
of computer, has phase change-type recording layer
of specific compositional formula on disc-shaped
substrate

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0289871 (September 21, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2003094819 A</u>	April 3, 2003	N/A
009 B41M 005/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2003094819A	N/A	2001JP-0289871
September 21, 2001		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24, G11B007/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003094819A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Optical recording medium has phase change-type recording layer (3) containing antimony, tellurium, silicon and/or germanium, silver and/or bismuth and gallium and/or indium, on disc-shaped substrate (1).

DETAILED DESCRIPTION - The optical recording medium has phase change-type recording layer on disc-shaped substrate. The recording layer has the compositional formula: $X^\alpha Y^\beta Z^\gamma Sb^\delta Te^\epsilon$, where X is silicon and/or germanium, Y is silver and/or bismuth and Z is gallium

and/or
indium, alpha is 0.5-5, beta is 0.1-5, gamma is 1-10, delta is 65-80,
epsilon is
15-25 and alpha + beta + gamma + delta + epsilon at least 98. An
INDEPENDENT
CLAIM is also included for sputtering target.

USE - For peripheral device of computer.

ADVANTAGE - The optical recording medium has excellent overwrite
property,
drive matching and high reflecting rate. The medium has favorable
preservability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the laminate of the
optical
recording medium. (Drawing includes non-English language text).

substrate 1

recording layer 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM PERIPHERAL DEVICE COMPUTER PHASE
CHANGE TYPE

RECORD LAYER SPECIFIC COMPOSITION FORMULA DISC SHAPE
SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: G06 L03 P75 T03

CPI-CODES: G06-A11; G06-D07; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B5G; T03-B01D1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-215649

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-627332

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-94819

(P2003-94819A)

(43)公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 41 M 5/26		G 11 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 11 B 7/24	5 1 1	7/26	5 3 1 5 D 0 2 9
7/26	5 3 1	B 41 M 5/26	X 5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願2001-289871(P2001-289871)

(22)出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 中村 有希

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 加藤 将紀

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体及び光記録媒体用スパッタリングターゲット

(57)【要約】

【課題】 ディスクの回転線速度9.6 m/sec以上の高速領域で記録、消去を行なう光記録方法に最適な光記録媒体を提供すること。また、書き換え可能な相変化光ディスクに最適な相変化型光記録媒体を提供すること。また、前記の目的を実現するスパッタリングターゲットを提供すること。

【解決手段】 円盤状の基板上に少なくとも相変化型記録層を有する光記録媒体において、前記記録層が、組成式 $X\alpha Y\beta Z\gamma S\delta T\epsilon$ (XはSi及びまたはGe、YはAg及びまたはBi、ZはGa及びまたはInを表わす。) で表わされ、それぞれの組成比 (at%) が下記の関係を満たすものであることを特徴とする光記録媒体。

$$[\text{数1}] \alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$$

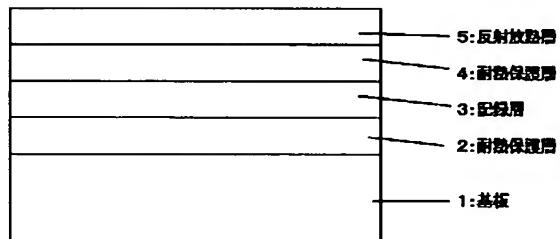
$$0.5 \leq \alpha \leq 5$$

$$0.1 \leq \beta \leq 5$$

$$1 \leq \gamma \leq 10$$

$$6.5 \leq \delta \leq 8.0$$

$$1.5 \leq \epsilon \leq 2.5$$



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 円盤状の基板上に少なくとも相変化型記録層を有する光記録媒体において、前記記録層が、組成式 $X\alpha Y\beta Z\gamma S\delta b\epsilon$ (X はSi及びまたはGe、 Y はAg及びまたはBi、 Z はGa及びまたはInを表わす。) で表わされ、それぞれの組成比 (at%) が下記の関係を満たすものであることを特徴とする光記録媒体。

【数1】 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$

0. 5 $\leq \alpha \leq 5$

0. 1 $\leq \beta \leq 5$

1 $\leq \gamma \leq 10$

6.5 $\leq \delta \leq 80$

15 $\leq \epsilon \leq 25$

【請求項2】 前記Sb、Teの組成比 δ 、 ϵ が、8.5 $< \delta + \epsilon < 9.5$ であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 円盤状の基板上に少なくとも第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂層の順に積層してなる光記録媒体において、該記録層が請求項1又は2記載の組成範囲を持つ相変化型記録材料からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 前記第1誘電体層の膜厚が3.0~1.20 nm、記録層の膜厚が1.2~2.5 nm、第2誘電体層の膜厚が1.0~3.5 nm、金属又は合金層の膜厚が7.0~1.80 nmであることを特徴とする請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録線速9.6 m/sec以上で、少なくとも1回以上書き換え可能であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 前記第2誘電体層が少なくとも2つ以上の層からなり、記録層に隣接する層がAl、Si、Ta、Ti、Zn、Y、Zr、Nb、V、Mg、Sn、Wの酸化物、硫化物もしくはこれら化合物の混合物からなり、金属または合金層に隣接する層がSi、Ti、W、Zrの炭化物もしくはこれら化合物の混合物からなることを特徴とする請求項2乃至5のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項7】 前記金属又は合金層が0~4wt%の添加物を含むAgであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項8】 前記金属又は合金層が0~4wt%の添加物を含むCuであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Agのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項9】 記録を担う物質の相変化により記録消去を行なう光記録媒体の記録層を作製する際に用いられ、

2

構成元素が組成式 $X\alpha Y\beta Z\gamma S\delta b\epsilon$ (X はSi及びまたはGe、 Y はAg及びまたはBi、 Z はGa及びまたはInを表わす。) で表わされ、それぞれの組成比 (at%) が下記の関係を満たすものであることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【数2】 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$

0. 5 $\leq \alpha \leq 5$

0. 1 $\leq \beta \leq 5$

1 $\leq \gamma \leq 10$

10 6.5 $\leq \delta \leq 80$

15 $\leq \epsilon \leq 25$

【請求項10】 前記Sb、Teの組成比 δ 、 ϵ が、8.5 $< \delta + \epsilon < 9.5$ であることを特徴とする請求項9に記載のスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体に関するものであり、さらに詳しくはレーザービームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録・再生を行ない、かつ書き換えが可能である相変化型情報記録媒体に関する。さらに、本発明は相変化型光記録媒体用のスパッタリングターゲットに関し、レーザービームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、かつ書き換えが可能である光記録媒体の製造に応用されるものである。

【0002】

【従来の技術】 レーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間あるいは結晶-結晶相間の転移を行なう。

20 30 利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に、光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。

【0003】 相変化型記録媒体の代表的な例として、米国特許第3,530,441号明細書に記載されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-S、In-Te、Se-Te、Se-As等のいわゆるカルコゲン系合金材料が挙げられる。

40 45 【0004】 また、安定性、高速結晶化などの向上を目的として、Ge-Te系にAu (特開昭61-219692号公報に記載)、SnおよびAu (特開昭61-270190号公報に記載)、Pd (特開昭62-19490号公報に記載) 等を添加した材料が提案されている。また、記録/消去の繰り返し性能向上を目的として、Ge-Te-Se-Sb、Ge-Te-Sbの組成比を特定した材料 (特開昭62-73438号公報、特開昭63-228433号公報に記載) の提案などもなされている。

【0005】しかしながら、そのいずれもが相変化型書き換え可能な光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に、記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、ならびに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0006】また、特開昭63-251290号公報には、結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単層からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物（たとえば $In_3 SbTe_2$ ）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより、記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら、消去比が低いことや、記録消去に要するレーザーパワーが未だ充分に低減されではない等の欠点を有している。

【0007】更に、特開平1-277338号公報には、 $(Sb_a Te_{1-a})_{1-y} My$ (ここで $0.4 \leq a < 0.7$ 、 $Y \leq 0.2$ であり、 M は Ag 、 Al 、 As 、 Au 、 Bi 、 Cu 、 Ga 、 Ge 、 In 、 Pb 、 Pt 、 Se 、 Si 、 Sn 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも1種である。) で表わされる組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本は $Sb_2 Te_3$ であり、 Sb 過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、 M の添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが認められた）、記録感度も不充分である。

【0008】同様に、特開昭60-177446号公報では、記録層に $(In_{1-x} Sbx)_{1-y} My$ ($0.55 \leq x \leq 0.80$ 、 $0 \leq Y \leq 0.20$ であり、 M は Au 、 Ag 、 Cu 、 Pd 、 Pt 、 Al 、 Si 、 Ge 、 Ga 、 Sn 、 Te 、 Se 、 Bi より選ばれる。) なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層に $GeTe-Sb_2 Te_3-Sb$ (過剰) なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。

【0009】加えて、特開平4-163839号公報には、記録薄膜を $Te-Ge-Sb$ 合金に N を含有させることによって形成された光記録媒体が記載されており、特開平4-52188号公報には、記録薄膜を $Te-Ge-Se$ 合金にこれら成分のうちの少なくとも1つが窒化物となっているものを含有させて形成された光記録媒体が記載されており、特開平4-52189号公報には、記録薄膜が $Te-Ge-Se$ 合金に N を吸着させることによって形成された光記録媒体が記載されている。しかし、これらの光記録媒体でも充分な特性を有するものを得ることはできなかった。

【0010】以上述べてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0011】一方、近年CD（コンパクトディスク）の急速な普及に伴い、一回だけの書き込みが可能な追記型コンパクトディスク（CD-R）が開発され、市場に普及され始めた。しかし、CD-Rでは書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能なため、そのディスクは使用不能となってしまい廃棄せざるを得ない。したがって、その欠点を補いえる書き換え可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。1996年に、書き換え型コンパクトディスク（CD-RW）が開発され、CD-RW対応ドライブの普及と共にCD-RWメディアはフレキシブルディスクに置き換わりつつある。

【0012】今までに研究開発された一例として、光磁気ディスクを利用した書き換え可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、CD-RW、CD-Rとの互換がとり難い等の欠点を有するため、原理的に互換性確保に有利な相変化型光ディスクの実用化開発が活発化してきた。

【0013】相変化型光ディスクを用いた書き換え可能なコンパクトディスクの研究発表例としては、古谷（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、70（1992）、神野（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、76（1992）、川西（他）：第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、82（1992）、T. Handa (et al.): Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5226、米田（他）：第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、9（1993）、富永（他）：

第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、5（1993）等があるが、いずれも、CD-Rとの互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き換えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を充分満足させるものではなかった。それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さに因るところが大きかった。

【0014】これら的事情から、消去比が高く、高感度の記録、消去に適する相変化型記録材料の開発、さらには高性能で書き換え可能な相変化型コンパクトディスクが望まれていた。本発明者等は、それらの欠点を解決する手段として、 $AgInSbTe$ 系記録材料を見い出し提案してきた。その代表例としては、特開平4-78031号公報、特開平4-123551号公報、H. Iwasaki (et al.): Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 461、井手（他）：第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、102（1991）、H. Iwasaki (et al.): p.n.

J. App1. Phys. 32 (1993) 5241等が挙げられる。また、特開2000-79761号公報、特開2000-313170号公報、特開平8-22644号公報等が挙げられるが、記録線速度は高々8.4m/secまでしか対応できていない。

【0015】これらの技術により、極めて優れた性能を有する相変化型光ディスクを獲得できることは既に明らかであったが、既存の光ディスクシステムとの互換性確保等、上記総合性能を完璧に満足し、新たな市場を形成するに足る相変化型光ディスクの作製技術を完成させるためには尚一層の努力が望まれていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の第1の目的は、ディスクの回転線速度9.6m/sec以上の高速領域で記録、消去を行なう光記録方法に最適な光記録媒体を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、書き換え可能な相変化光ディスクに最適な相変化型光記録媒体を提供することにある。また、本発明の第3の目的は、前記の目的を実現するスパッタリングターゲットを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは光記録媒体の改善に鋭意研究を重ねた結果、前記目的に合致する光記録媒体及び光記録媒体用スパッタリングターゲットを見い出した。すなわち、本発明によれば(1)「円盤状の基板上に少なくとも相変化型記録層を有する光記録媒体において、前記記録層が、組成式 $X\alpha Y\beta Z\gamma S\delta$ $T\epsilon$ (XはSi及びまたはGe、YはAg及びまたはBi、ZはGa及びまたはInを表わす。)で表わされ、それぞれの組成比(at%)が下記の関係を満たすものであることを特徴とする光記録媒体:

【0018】

$$【数3】 \alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$$

$$0.5 \leq \alpha \leq 5$$

$$0.1 \leq \beta \leq 5$$

$$1 \leq \gamma \leq 10$$

$$6.5 \leq \delta \leq 80$$

15 $\leq \epsilon \leq 25$ 」、(2)「前記Sb、Teの組成比 δ 、 ϵ が、85 $< \delta + \epsilon < 95$ であることを特徴とする前記第(1)項に記載の光記録媒体」、(3)「円盤状の基板上に少なくとも第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、金属又は合金層、UV硬化樹脂層の順に積層してなる光記録媒体において、該記録層が前記第(1)項又は第(2)項記載の組成範囲を持つ相変化型記録材料からなることを特徴とする光記録媒体」、(4)「前記第1誘電体層の膜厚が30~120nm、記録層の膜厚が12~25nm、第2誘電体層の膜厚が10~35nm、金属又は合金層の膜厚が70~180nmであることを特徴とする前記第(3)項に記載の光記録媒体」、(5)「前記第2誘電体層が少なくとも2つ以上の層か

10

らなり、記録層に隣接する層がAl、Si、Ta、Ti、Zn、Y、Zr、Nb、V、Mg、Sn、Wの酸化物、硫化物もしくはこれら化合物の混合物からなり、金属または合金層に隣接する層がSi、Ti、W、Zrの炭化物もしくはこれら化合物の混合物からなることを特徴とする前記第(2)項乃至第(4)項のいずれかに記載の光記録媒体」、(6)「記録線速9.6m/sec以上で、少なくとも1回以上書き換え可能であることを特徴とする前記第(2)項乃至第(4)項のいずれかに記載の光記録媒体」、(7)「前記金属又は合金層が0~4wt%の添加物を含むAgであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の光記録媒体」、(8)「前記金属又は合金層が0~4wt%の添加物を含むCuであり、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Agのうち少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の光記録媒体」が提供される。

20

【0019】また、本発明によれば(9)「記録を担う物質の相変化により記録消去を行なう光記録媒体の記録層を作製する際に用いられ、構成元素が組成式 $X\alpha Y\beta Z\gamma S\delta$ $T\epsilon$ (XはSi及びまたはGe、YはAg及びまたはBi、ZはGa及びまたはInを表わす。)で表わされ、それぞれの組成比(at%)が下記の関係を満たすものであることを特徴とするスパッタリングターゲット:

【0020】

$$【数4】 \alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon \geq 98$$

$$0.5 \leq \alpha \leq 5$$

$$0.1 \leq \beta \leq 5$$

$$1 \leq \gamma \leq 10$$

$$6.5 \leq \delta \leq 80$$

15 $\leq \epsilon \leq 25$ 」、(10)「前記Sb、Teの組成比 δ 、 ϵ が、85 $< \delta + \epsilon < 95$ であることを特徴とする前記第(9)項に記載のスパッタリングターゲット」が提供される。

30

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明する。Ag、In、Te、Sbを含む4元系の相変化型記録材料を主成分として含有する材料は、記録(アモルファス化)感度・速度、消去(結晶化)感度・速度、及び消去比が極めて良好なため、記録層の材料として適している。良好なディスク特性が得られる記録層組成は前記第(1)項のとおりであるが、さらに良好な記録消去特性を得るには、前記第(2)項に示した要件を満足していることが望ましい。また、Sb、Teを相変化型記録材料の主成分として含有する材料は、記録(アモルファス化)感度・速度、消去(結晶化)感度・速度、及び消去比が極めて良好なため、記録層の材料として適している。記録速度9.6m/sec以上で良好なディスク特

50

性が得られる記録層組成は前記第(2)項のとおりである。

【0022】Ge及びSiは、単体での融点が比較的高く、記録したアモルファスマークの高温保存時の結晶化を抑制する効果を有し、0.5以上でその効果が現れ、より好ましくは1.5以上で顕著に効果が現れる。5以上では結晶化温度が高くなりすぎるため初期結晶化が行ないにくくなり、より好ましくは4以下で初期化しやすいため量産性に優れている。

【0023】Ag及びBiは、結晶化時に結晶成長の核となりやすい性質を有し、初期化を容易にするため、0.1以上含まれることが好ましく、より好ましくは0.5以上である。上限値は5であり、5より多く含まれる場合は高速記録に対応できなくなり、9.6m/sec以上の記録線速でオーバーライトができなくなる。

【0024】Sb及びTeは、SbTe化合物を形成し、本発明の基本的記録速度を決める母体となり、Sbが多いほど、またTeが少ないほど短時間で結晶化することが可能となる。9.6m/sec以上でO/W記録可能であるためには、Sb量が65以上、Teは25以下が好ましく、より好ましくはSb68以上、Te23以下である。また、過剰なSbはマークの保存信頼性を悪化させるため、80以下が好ましく、より好ましくは78以下である。Teが15以下の場合は余剰なSbが膜中に残るため記録特性及び保存信頼性を悪化させるため好ましくない。より好ましくは17以上である。またSb+Teは相変化記録媒体の反射率をほぼ決定し、アモルファスマークと結晶化ピットのコントラストがとれて、O/W時に膜の剥離がなく、ジッタ、エラー等の繰り返し記録特性に適した12~25nm程度の記録層膜厚で、反射率が15~25%となるようにするためにはSb+Teが85~95であることが好ましい。より好ましくは88~93である。

【0025】Ga及びInは、結晶成長を促進させる効果があり、SbとTe量で決まる基本記録線速度を速める効果がある。その効果は1以上が必要で、より好ましくは2.5以上である。10以上では初期化が困難になり、より好ましくは9以下である。

【0026】本発明においては、記録層の組成は記録膜を発光分析法により測定して得られる値を用いたが、その他にもX線マイクロアナリシス、ラザフォード後方散乱、オージェ電子分光、蛍光X線等の分析法が考えられる。その場合は、発光分析法で得られる値との比較検討をする必要がある。また、一般に発光分析法の場合、測定値のおよそ±5%は分析誤差と考えられる。

【0027】記録層中に含まれる物質の観測はX線回折または電子線回折等が適している。すなわち結晶状態の判定として、電子線回折像でスポット状及至デバイリング状のパターンが観測される場合には結晶状態、リング状のパターン及至ハローパターンが観測される場合には

非結晶(アモルファス)状態とする。結晶子径はX線回折ピークの半値幅からシェラーの式(即ち、 $B = b + (K\lambda) / (D \cos \theta)$ 、ここで、Bは散乱による回折光の広がり程度(角度)、bは実験により定まる数値、Kはシェラーの定数、 λ は回折に用いたX線の波長、Dは結晶子径、 θ は結晶子面への入射角度を表わす。)を用いて求めることができる。

【0028】さらに、記録層中の化学結合状態、たとえば酸化物、窒化物等の分析には、FT-IR、XPS等の分析手法が有効である。本発明の製法により作製されたスパッタリングターゲット、及び製膜方法により製膜された記録層の膜厚としては10~50nm、好適には12~30nmとするのがよい。10nmより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果さなくなる。また50nmより厚いと高速で均一な相変化が起り難くなる。

【0029】ターゲット中に、主にSbとカルコバライド構造及び/又は閃亜鉛鉱型構造を有する化学量論組成及び/又はそれに近い組成のAgInTe₂とを存在させることにより、薄膜記録層を設置した後、適切な処理(初期化)を行ない、例えば1991年秋季第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集p102やJapanese Journal of Applied Physics Vol. 32 (1993) pp. 5241~5247に記載されているような、微結晶相AgSbTe₂とアモルファス相In-Sbとの混相状態を得ることができる。この混相状態を記録層の未記録状態として設けることにより、消去比が高く、低パワーで記録一消去の繰り返しが可能な光記録媒体を得ることが可能となる。

【0030】カルコバライド構造及び/又は閃亜鉛鉱型構造を有する化学量論組成及び/又はそれに近い組成のAgInTe₂の結晶子の粒径は、例えばターゲットを粉碎しX線回折で得られるメインピーク(X線源Cu、 $\lambda = 1.54\text{Å}$ の場合、約24.1°)の線幅より計算することができる。計算に際しては、充分に結晶子の粒径の大きな基準サンプルで線幅の構成を行なう必要がある。AgInTe₂の結晶子の粒径が45nm以上の場合には、薄膜記録層を設置した後、適切な処理を施しても安定な記録消去を行なうことのできる混相状態を得ることが困難となる。

【0031】更に、本発明の記録層材料にはさらなる性能向上、信頼性向上等を目的に他の元素や不純物を添加することができる。一例としては、特願平4-1488号公報に記載されている元素(B、N、C、P、Si)やO、S、Se、Al、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sn、Pd、Pt、Au等が好ましい例として挙げられる。特に、Geを添加した場合、記録した信号の保存信頼性、O/Wの繰り返し回数向上の効果が大きい。

【0032】

【発明の実施の形態】次に、本発明を図面に基づき説明する。図1は本発明の光記録媒体の層構成の1例を示す図である。基板(1)上に第1誘電体層(耐熱性保護層)(2)、記録層(3)、第2誘電体層(耐熱性保護層)(4)、反射放熱層(5)が設けられている。耐熱性保護層(2)、(4)はかならずしも記録層(3)の両側共に設ける必要はないが、基板(1)がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層(2)を設けることが望ましい。更に、第1及び第2の誘電体は機能を分離した2層以上の積層にすることも可能である。

【0033】基板(1)の材料は、通常ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。また、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0034】但し、本発明の光記録媒体を書き換え可能な相変化光ディスク(CD-Rewritable)に応用する場合には、以下のような特定の条件が付与されることが望ましい。その条件は、使用する基板に形成される案内溝(グレーブ)の幅(いわゆる半値幅)が0.25~0.65ミクロン(μm)、好適には0.30~0.55μmであり、その案内溝の深さが20~60nm、好適には25~50nmとなっていることである。また、本発明の光記録媒体をDVD-ROM互換が可能な書き換え型光記録媒体に応用する場合には、以下のような特定の条件が付与されることが望ましい。その条件は、使用する基板に形成される案内溝の幅が0.10~0.40μm、好適には0.15~0.35μmである。その案内溝の深さが15~45nm、好適には20~40nmとなっていることである。基板の厚さは0.55~0.65mmが好適であり、貼り合わせ後のディスクの厚さは、1.1~1.3mmが好適である。これらの基板溝によって、DVD-ROMドライブでの再生互換性が向上する。この基板条件と前述した記録材料とディスク層構成とを組み合わせることにより、互換性に優れた書換可能な相変化光ディスクの提供が可能となる。

【0035】耐熱性保護層(2)及び(4)の材料としては、 SiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 などの硫

50 れる。

10

化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物やダイヤモンド状カーボン、あるいはそれらの混合物が挙げられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としてもよい。また、必要に応じてそれらの積層膜とすることもできる。積層とする場合には、記録層に接する側は熱伝導率が小さく、また反射層に接する側は反射層材料との反応性が低いことが好ましい。但し、耐熱性保護層(2)、(4)の融点は、記録層(3)の融点よりも高いことが

10 必要である。このような耐熱性保護層(2)、(4)は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

【0036】第1の誘電体層(耐熱性保護層)(2)の膜厚としては30~200nm、好適には50~120nmとするのがよい。30nmよりも薄くすると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に200nmよりも厚くすると感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。また、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

【0037】第2の誘電体層(耐熱性保護層)(4)の膜厚としては10~40nm、好適には20~35nmとするのがよい。10nmよりも薄くすると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に40nmよりも厚くなると界面剥離を生じやすくなり、繰り返し記録性能も低下する。また、必要に応じて保護層を多層化することもできる。多層化する場合は、反射層に接する側は反射層と記録層に接する保護層との反応を防ぐバリア層として用いられるため、用いる材料によるが、少なくとも1nm以上、好ましくは2nm以上必要である。

【0038】反射放熱層(5)としては、 Al 、 Au 、 Ag 、 Cu などの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができる。このうち特に Al 合金、 Ag 単体及び Ag 合金、 Cu 単体及び Cu 合金がコスト及び耐環境性に優れ、添加物としては Al 合金の場合、 Ta 、 Ti 、 Cr 、 Si が優れており、また Ag 合金の場合、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Ru 、 Ti 、 Cu が優れている。また、 Cu 合金の場合、 Au 、 Pt 、 Pd 、 Ru 、 Ti 、 Ag が優れている。このような反射放熱層(5)は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。反射放熱層は熱を効率的に逃すことが重要であり、膜厚としては、50~200nm、好適には70~180nmとするのがよい。膜厚が厚すぎると放熱効率が良すぎて感度が悪くなり、薄すぎると感度が良いが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層との密着性が良いこと等が要求さ

11

【0039】本発明のスパッタリングターゲットにより成膜された記録層の処理（初期化）、記録、再生および消去に用いる電磁波としては、レーザー光、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々のものが採用可能である。特にドライブに取り付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

【0040】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。但し、これらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

＜実施例1～6、比較例1～4＞表1にスパッタリングターゲットの組成、及びそれらを用いて光記録媒体を作製した場合のオーバーライト繰り返し回数（O/W回数）を示す。光記録媒体は幅0.6μm、深さ40nmでトラックピッチ1.6μmのグレーブが形成されているポリカーボネートディスク基板（厚さ1.2mm）に、ZnS・SiO₂からなる第1誘電体層（厚さ80nm）、記録層（厚さ18nm）、ZnS・SiO₂か*

12

*らなる第2誘電体層（厚さ32nm）、1.5wt%Tiを含むAl合金からなる反射放熱層（厚さ160nm）、UV樹脂コート層（厚さ10μm）を設け、光記録媒体を作製した。なお記録層のスパッタリングは10sccmのArガスを流し、スパッタリング圧力3×10⁻³torrにしてRFパワー500Wで行なった。

【0041】ディスクの回転線速度は12.0m/sec以上で各々のディスクに最適な線速度で記録した。信号変調方式はEFM変調方式を用い、レーザー記録時には照射するレーザーパルスをマルチパルス化して記録した。半導体レーザーの波長は780nm、対物レンズの開口率は0.5である。ディスク特性の評価欄は各々のディスクの記録後の反射率とO/W回数を示した。O/W回数欄の×は1回書き込み可能ではあるがオーバーライトできなかったことを示す。また、初期化不良は均一な初期化ができなかったことを示す。

【0042】

【表1】

	ターゲット組成							記録特性	
	Ge	Si	Ag	Ga	In	Sb	Te	反射率	O/W回数
実施例1	2	0	1	5	0	70	22	21	7000
実施例2	2	1	2	2	5	68	20	18	10000
実施例3	1	1	1	0	8	72	17	17	8000
実施例4	0	1	1	4	0	74	20	22	10000
実施例5	1	0	4	5	4	70	16	16	5000
実施例6	1	3	1	4	2	66	23	17	7000
比較例1	6	0	1	4	3	70	16	17	初期化不良
比較例2	2	1	6	2	5	68	16	13	×
比較例3	1	0	2	12	0	65	20	14	200
比較例4	1	1	1	0	2	81	14	23	×

【0043】表1より、Ag、In、Sb、Te、Geそれぞれの組成比 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε が $0.5 \leq \alpha \leq 5$ 、 $0.1 \leq \beta \leq 5$ 、 $1 \leq \gamma \leq 10$ 、 $6.5 \leq \delta \leq 80$ 、 $1.5 \leq \varepsilon \leq 25$ であるとき、良好なディスク特性が得られていることがわかる。また比較例2、3のようにSb+Te（ $\gamma+\delta$ ）が85at%以下では反射率が14%以下となり、CD-ROMドライブでの再生互換性が低下する。また、繰り返し記録特性が悪化する。さらに、比較例4のようにSb+Te（ $\gamma+\delta$ ）が95%以上では反射率が高くなりすぎるために充分な信号振幅が取れないので再生時のエラーが増大する。また、比較例1の組成では均一な初期化ができなかった。なお、実施例1～6、比較例1～4で用いたターゲットは原材料を溶融急冷し、粉碎した後、ターゲット焼結前に熱処理工程を経て作製したものである。

※【0044】＜実施例7～12、比較例5～7＞実施例2のターゲットを用い、実施例1～6、比較例1～4と同様にポリカーボネートディスク基板（厚さ1.2mm）にZnS・SiO₂からなる第1誘電体層（厚さ80nm）、記録層（厚さ18nm）、ZnS・SiO₂からなる第2誘電体層（厚さ32nm）、反射放熱層（厚さ160nm）に用いる金属あるいは合金層を、表2に示す材料を用いて光記録媒体を作製した。表中の反射率、変調度は各光記録媒体の最適な記録線速において最適パワーで記録したときの反射率と変調度を示した。保存性は80°C 85%RH 300時間の保存後にエラーの増大が見られたものは×と表わした。

【0045】

【表2】

※

13

14

	反射放熱層組成 (at%)	反射率 (%)	変調度 (%)	O/W回数	保存性
実施例7	Ag 100	21	68	10000	○
実施例8	Ag 98Pd 2	20	65	6000	○
実施例9	Ag 98Cu 3	18	64	3000	○
実施例10	Ag 99Ti 1	20	62	5000	○
実施例11	Cu 99Ag 1	19	63	8000	○
実施例12	Cu 98Pt 2	19	60	5000	○
比較例5	Al 99Ti 1	20	45	3000	○
比較例6	Ag 94Pd 6	16	58	200	×
比較例7	Cu 95Pt 5	17	55	100	×

【0046】表2より、純銀又は銀合金が0~4wt%の添加物を含み、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Cuのうち少なくとも1種類の元素を含むものがオーバーライト特性及び保存性が良いことがわかる。また純銅又は銅合金が0~4wt%の添加物を含み、該添加物がAu、Pt、Pd、Ru、Ti、Agのうち少なくとも1種類の元素を含むものがオーバーライト特性及び保存性が良いことがわかる。

【0047】<実施例13~16、比較例8~11>実施例1のターゲットを用い、ポリカーボネートディスク基板(厚さ1.2mm)にZnS·SiO₂からなる第*

* 1の誘電体層(厚さ80nm)、記録層(厚さ18nm)、表3に示す材料を用いて第2誘電体層、第3誘電体層、純銀からなる反射放熱層(厚さ160nm)を順次積層した光記録媒体を作製した。表中の反射率、変調度は各光記録媒体の最適な記録線速において最適パワーで記録したときの反射率と変調度を示した。保存性は80°C 85%RH 300時間の保存後にエラーの増大が見られたものは×と表わした。

【0048】

【表3】

	第2誘電体層組成 (wt%)	第3誘電体層組成 (wt%)	反射率 (%)	変調度 (%)	保存性
実施例13	ZnS(80)SiO ₂ (20)	Si(50)C(50)	21	68	○
実施例14	ZrO ₂ (80)TiO ₂ (20)	Si(50)C(50)	20	65	○
実施例15	Al ₂ O ₃ (70)SiO ₂ (30)	Ti(50)C(50)	19	64	○
実施例16	Al ₂ O ₃ (70)SiO ₂ (30)	—	19	64	○
比較例8	ZnS(80)SiO ₂ (20)	—	20	45	×
比較例9	ZrO ₂ (80)TiO ₂ (20)	ZnS(80)SiC(20)	18	58	×
比較例10	ZrO ₂ (80)TiO ₂ (20)	ZnS(80)SiC(20)	18	58	×
比較例11	ZnS(80)SiO ₂ (20)	CdS(70)SiO ₂ (30)	19	55	×

【0049】表3より、反射放熱層が純銀又は銀合金の場合、反射放熱層と接する誘電体層が硫化物を含む場合、保存性が悪く、酸化物、炭化物では保存性に問題ないことがわかる。これは銀が誘電体に含まれる硫黄と反応し、硫化することによるものである。

【0050】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らかのように、請求項1、2、および3に記載の本発明によれば、記録を担う物質の相変化により記録消去を行なう光記録媒体の記録層の構成元素の組成比を調整することにより、高線速でオーバーライト特性の優れた光記録媒

40※体を提供することができる。また、請求項4に記載の本発明によれば、各層の膜厚を最適に調整することにより反射率が適正な範囲内にあり、オーバーライト特性及び、ドライブマッチングに優れた光記録媒体を提供することができる。また、請求項5に記載の本発明によれば、9.6m/sec以上で書き換え可能であることにより、光記録媒体の書き込み及び上書き速度が速くなり、コンピュータの周辺機器に用いた場合にデータの転送速度が速くなる。また、請求項6、7、8に記載の本発明によれば、光記録媒体の反射放熱層の材料組成を適正範囲に選択することにより、高い反射率を保持し、オ

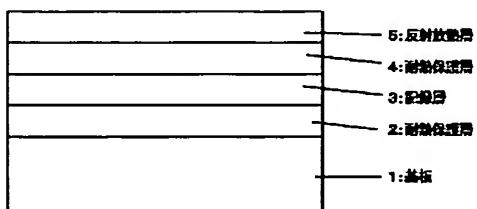
15

一バーライト特性に優れ、また保存性の良好な光記録媒体を提供することができる。また、請求項9、10に記載の本発明によれば、ターゲットの組成を適正な範囲にすることで請求項1～8に記載の光記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の層構成の1例を示した図である。

【図1】



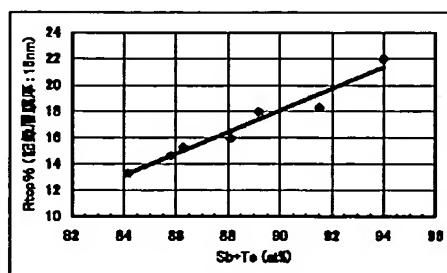
16

【図2】本発明におけるSb+Te量と光記録媒体の反射率の関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 耐熱性保護層(第1誘電体層)
- 3 記録層
- 4 耐熱性保護層(第2誘電体層)
- 5 反射放熱層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 下福 光
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 EA23 FA01 FA11 FA21 FA23
FB05 FB09 FB12 FB17 FB21
5D029 JA01 JB45 JC17
5D121 AA01 EE09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.